

**MULTI-LAYER FILM FOR PACKAGING**

**Patent number:** JP2001162737 (A)  
**Publication date:** 2001-06-19  
**Inventor(s):** KOIZUKA AKIHISA; URAWA SHOTARO; MATSUSHITA MASAOKI  
**Applicant(s):** UBE INDUSTRIES  
**Classification:**  
- **international:** B65D65/40; B32B27/32; C08K5/00; C08L23/06; C08L23/08; C08L23/12; C08L23/14; B65D65/40; B32B27/32; C08K5/00; C08L23/00; (IPC1-7): B32B27/32; B65D65/40; C08K5/00; C08L23/06  
- **europaen:**  
**Application number:** JP19990347342 19991207  
**Priority number(s):** JP19990347342 19991207

**Abstract of JP 2001162737 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a multi-layer film for packaging which is excellent in low temperature shrinkability, high in transparency and glossiness, good in tear strength, high in low temperature seal strength, and excellent in heat resistance, free from melt-down when heated by a microwave oven etc., and suitable for folding type pillow packaging.; **SOLUTION:** A film 1.5% or below in haze, at least 130% in gloss, at least 25% in heat shrinkage ratio at 100 deg.C in longitudinal and cross directions, and at least 100 g/15 cm in peeling resistance in specified heat seal conditions which comprises at least five layers in which, between both surface layers of a specified ethylene resin and an intermediate layer of crystalline polypropylene or a polypropylene resin containing a resin composition comprising an amorphous polyolefin of specified composition and crystalline polypropylene as main components, at least one adhesive layer comprising a specified ethylene resin different from both surface layers exists is employed.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 27/32		B 3 2 B 27/32	E 3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 F 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/06		C 0 8 L 23/06	
23/08		23/08	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-347342

(22) 出願日 平成11年12月7日 (1999.12.7)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 鯉塚 卓央

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部

興産株式会社化学樹脂事業本部開発部

(72) 発明者 浦和 正太郎

山口県小野田市大字小野田1020番地 宇部

フィルム株式会社小野田工場

(72) 発明者 松下 正明

山口県小野田市大字小野田1020番地 宇部

フィルム株式会社小野田工場

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 包装用多層フィルム

## (57) 【要約】

【課題】 本発明は、低温収縮性に優れ、高透明、高光沢であり、かつ引裂強度が良好で低温高シール強度であり、さらに耐熱性にも優れ、電子レンジによる加熱時等にフィルムの溶け落ちが発生しない、折り込み型ピロー包装に好適な包装用多層フィルムを提供する。

【解決手段】 本発明は、特定のエチレン系樹脂からなる両表面層と、結晶性ポリプロピレン単独または特定組成の非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとからなる樹脂組成物を主成分とするポリプロピレン系樹脂からなる中間層の間に、両表面層とは別の特定のエチレン系樹脂からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなり、ヘイズが1.5%以下、グロスが130%以上、100℃における熱収縮率が縦、横方向共に25%以上、引裂強度が縦、横方向共に2kg/cm以上であり、さらに特定のヒートシール条件での剥離抵抗力が100g/15mm以上であるフィルムを採用することにより達成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度が0.880～0.910 g/cm<sup>3</sup>でメルトインデックスが0.5～20 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>1</sub>)を主成分とするエチレン系樹脂(A)からなる両表面層と、プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(b<sub>1</sub>)、あるいはプロピレン成分および/またはブテン-1成分の含有率が50重量%以上の非晶性ポリオレフィン(20～100重量%と結晶性ポリプロピレンを80～0重量%含有してなる樹脂組成物(b<sub>2</sub>)を主成分とするポリプロピレン系樹脂(B)からなる中間層の間に、密度が0.910～0.945 g/cm<sup>3</sup>でメルトインデックスが0.1～10 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(c<sub>1</sub>)を主成分とするエチレン系樹脂(C)からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなる2軸延伸フィルムであって、該フィルムのヘイズ値が1.5%以下、グロス値が130%以上であり、温度100℃における縦方向および横方向の熱収縮率が共に2.5%以上であり、縦方向および横方向の引張強度が共に2 kg/cm<sup>2</sup>以上であり、かつ、表面層同士をシール圧力1 kg/cm<sup>2</sup> G、シール温度90℃およびシール時間1秒でヒートシールして得られる幅15 mmのフィルムを引張速度100 mm/分で180度の方向に割離したとき、割離抵抗力が100 g/15 mm以上である包装用多層フィルム。

【請求項2】 両表面層のエチレン系樹脂(A)が密度0.880～0.910 g/cm<sup>3</sup>でメルトインデックス0.5～20 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>1</sub>)100重量部当たり密度0.870～0.905 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス0.1～10 g/10分およびピカット軟化点80℃以下の低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体(a<sub>2</sub>)20～50重量部を含んでなる前記直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>1</sub>)を主体とするベース樹脂(A<sub>1</sub>)100重量部に対して防曇剤0.3～5重量部および酸化防止剤0.01～0.5重量部を含有させたものであり、中間層のポリプロピレン系樹脂(B)がプロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(b<sub>1</sub>)、あるいはプロピレン成分および/またはブテン-1成分の含有率が50重量%以上の非晶性ポリオレフィン(20～100重量%と結晶性ポリプロピレンを80～0重量%含有してなる樹脂組成物(b<sub>2</sub>)100重量部に対して前記低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体(a<sub>2</sub>)5～40重量部および防曇剤0.3～5重量部を含有させたものであり、かつ、接着層のエチレン系樹脂(C)が密度0.910～0.945 g/cm<sup>3</sup>でメルトインデックス0.1～10 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(c<sub>1</sub>)を主成分とするベース樹脂(C<sub>1</sub>)100重量部に対して防曇剤0.3～5重量部および酸化防止剤0.01～0.5重量部を含有させたものである請求項1に記載の包装用多

層フィルム。

【請求項3】 密度が0.880～0.910 g/cm<sup>3</sup>でメルトインデックスが0.5～20 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>1</sub>)を主成分とするエチレン系樹脂(A)からなる両表面層と、プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(b<sub>1</sub>)、あるいはプロピレン成分および/またはブテン-1成分の含有率が50重量%以上の非晶性ポリオレフィンを20～100重量%と結晶性ポリプロピレンを80～0重量%含有してなる樹脂組成物(b<sub>2</sub>)を主成分とするポリプロピレン系樹脂(B)からなる中間層の間に、密度が0.910～0.945 g/cm<sup>3</sup>でメルトインデックスが0.1～10 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(c<sub>1</sub>)を主成分とするエチレン系樹脂(C)からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層の積層体を共押出した後、急冷して原反フィルムとし、続いて該原反フィルムを縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比が0.9～1.5および延伸温度が100～130℃の条件で縦方向および横方向にそれぞれ2～5倍にチューブラ2軸延伸し、さらに40～100℃の温度で熱固定して得られる請求項1または2に記載の包装用多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低湿収縮性に優れ、高透明、高光沢であり、かつ引張強度が良好で低湿高シール強度である包装用多層フィルムに関する。本発明のフィルムは、特に折り込み型ビロー包装の用途に好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】近年、軟質フィルムの素材としては、可塑剤を含む軟質塩化ビニルフィルムが多く用いられていた。しかし、軟質塩化ビニル樹脂は、透明性、低湿収縮性等に優れているが、低湿耐性が悪く、可塑剤モノマーのブリードアウトによる毒性や転移の問題、また焼却時に塩化水素等の有害ガスを発生し、これによる酸性雨の問題等の社会的要因を抱えている。

【0003】この軟質塩化ビニルフィルムに似た軟質フィルムとしては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、低密度ポリエチレン、アイオノマー等エチレンを主体とするものがある。これらエチレンを主体とする軟質フィルム、特に軟質低密度ポリエチレンフィルムは、防水性、防湿性が優れ、適度に柔軟で比較的透明性が良く、比較的低温からヒートシールが可能であるが、透明性、ヘイズ、グロス等の点で軟質塩化ビニルフィルムに劣る上、耐熱性及び膜の強さに劣る欠点もある。

【0004】一方、引張強度、剛性率、表面硬度、衝撃強度等の機械的特性や光沢、透明性等の光学的特性に優れ、無毒性、無臭性などの食品衛生性にも優れるポリプロピレン樹脂の軟質化が、プロピレンとエチレンとをランダムに共重合することにより融点を低下させ、十分な

機械的特性および光学的特性を維持しつつ、柔軟性を持たせるということで行われている。しかしながら、ポリプロピレン樹脂単独で軟質塩化ビニル樹脂に匹敵する柔軟性を持たせることは難しい。また、かかるポリプロピレンフィルムをヒートシールするときには、非常に高温にしなければならず、ヒートシール適温度範囲が狭いため、自動包装機、自動袋袋機等によりヒートシールする場合には厳密な温度管理が必要になる。

【0005】そこで、ポリプロピレンフィルムを基材とし、その片面ないしは両面に、より低い温度でヒートシール可能な樹脂をコーティングやラミネート、あるいは共押出することにより積層させて低温ヒートシール性を改良することが行なわれている。例えば、低温ヒートシール性が良好で、柔軟性に富み、かつ耐熱性に優れた積層フィルムとして、プロピレンおよび/またはブテン-1成分含有率が50重量%以上の非晶質ポリオレフィン20〜100重量%と結晶性ポリプロピレン80〜0重量%とを含有してなる樹脂組成物からなる(A)層とエチレン系樹脂からなる(B)層とが少なくとも2層に積層され、かつ、両外面層の少なくとも1層が(B)層より構成されてなる積層フィルム(特開平6-927号公報を参照)や、プロピレンおよび/またはブテン-1成分含有率が50重量%以上の非晶質ポリオレフィン20〜100重量%と結晶性ポリプロピレン80〜0重量%とを含有する混合物100重量部に対してエチレン系樹脂を0.5〜50重量部配合してなる樹脂組成物からなる(A)層とエチレン系樹脂からなる(B)層とが少なくとも2層に積層された積層フィルム(特開平7-276584号公報を参照)などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの積層フィルムでは、光沢、透明性等の光学的特性や低温ヒートシール性などが包装用フィルムとして未だ満足できるレベルではない。本発明は、上述したような状況に鑑み、低温収縮性に優れ、高透明、高光沢であり、かつ引裂強度が良好で低温高シール強度であり、折り込み型ピロー包装に好適な包装用多層フィルムの提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、ポリエチレン系フィルム層とポリプロピレン系フィルム層とが積層され、かつポリエチレン系フィルム層が外面とされた多層二軸延伸フィルムについて鏡意検討を重ねた結果、エチレン系樹脂からなる両外面層とポリプロピレン系樹脂からなる中間層の間に、エチレン系樹脂からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなる多層二軸延伸フィルムにおいて、両外面層のエチレン系樹脂としてメタロセン系触媒を用いて製造された特定の密度およびメルトインデックスを有する直鎖状低密度ポリエチレンを用い、そし

て、中間層のポリプロピレン系樹脂としてプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、または特定組成を有する非晶質ポリオレフィンもしくは該非晶質ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとを特定の比率で配合してなる樹脂組成物を用い、望ましくは100〜130℃の高温で延伸することによって、前記本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、密度が0.880〜0.910 g/cm<sup>3</sup>でメルトインデックスが0.5〜20 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>1</sub>)を主成分とするエチレン系樹脂(A)からなる両外面層と、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(b<sub>1</sub>)、あるいはプロピレン成分および/またはブテン-1成分の含有率が50重量%以上の非晶質ポリオレフィンを20〜100重量%と結晶性ポリプロピレンを80〜0重量%含有してなる樹脂組成物(b<sub>2</sub>)を主成分とするポリプロピレン系樹脂(B)からなる中間層の間に、密度が0.910〜0.945 g/cm<sup>3</sup>でメルトインデックスが0.1〜10 g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン(c<sub>1</sub>)を主成分とするエチレン系樹脂(C)からなる接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなる2軸延伸フィルムであって、該フィルムのヘイズ値が1.5%以下、グロス値が130%以上であり、温度100℃における縦方向および横方向の引裂強度が共に2 kg/cm以上であり、かつ、表面層同士をシール圧力1 kg/cm<sup>2</sup> G、シール温度90℃およびシール時間1秒でヒートシールして得られる幅1.5 mmのフィルムを引延速度100 mm/分で180度の方向に剥離したとき、剥離抵抗力が100 g/1.5 mm以上である包装用多層フィルムに存在する。

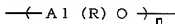
【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳しく説明する。本発明の包装用多層フィルムの両外面層を構成するエチレン系樹脂(A)は、密度が0.880〜0.910 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.890〜0.905 g/cm<sup>3</sup>であり、190℃、2.16 kg荷重におけるメルトインデックス(MI<sub>2.16</sub>)が0.5〜20 g/10分、好ましくは0.5〜10 g/10分である直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>1</sub>)を主成分とするものである。密度が0.880 g/cm<sup>3</sup>未満であると、フィルムの強度(特に引裂強度)不足や表面の過剰なべつきなどが生じるようになる。また、密度が0.910 g/cm<sup>3</sup>を越えたと、柔軟性、低温ヒートシール性、低温収縮性、透明性などが劣るようになる。一方、MI<sub>2.16</sub>が0.5 g/10分未満では厚みムラが生じ易く、また延伸性に劣るようになる。20 g/10分を越えたと、シール部のシール強度不足やフィルムの強度不足が生じるようになり、また成形性も悪化するようになる。

【0010】ここで前記(a<sub>1</sub>)成分は、シングルサイ

ト触媒より製造され得る、短鎖分岐を有する直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、上記密度およびメルトインデックスに加え、さらに下記特性(1) 190℃、10.0 kg 荷重におけるメルトインデックス ( $M I_{10.0}$ ) と前記  $M I_{2.16}$  との比  $[(M I_{10.0}) / (M I_{2.16})]$  が1~20、(2) 分子量分布 ( $Mw / Mn$ ) が2.0~4.0、(3) ビッカ軟化点が80~105℃、(4) 示差走査熱量計 (DSC) により測定される融点が1個または複数個あり、かつ1個の場合はその融点、また複数個ある場合はそれら融点の内、最高融点が100~120℃の範囲であること、(5) 前記 DSC による測定により得られた融解曲線において、融点 (吸熱メインピーク) より10℃低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の50%以下、および(6) 最高融点の結晶融解熱量 ( $H_1$ ) と全結晶融解熱量 ( $H_2$ ) との比が  $0 < H_1 / H_2 \leq 0.40$  を有するものが好ましい。

【0011】前記 ( $a_1$ ) 成分であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、シングルサイト触媒の存在下にエチレンと炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンとを共重合することにより製造することができる。前記炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1などが挙げられる。前記エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体中の $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位は、好ましくは20モル%以下の範囲、より好ましくは0.1~15モル%の範囲、さらに好ましくは1~12モル%の範囲で含まれている。また、 $\alpha$ -オレフィンは、前記エチ



【0015】(ただし式中、Rは炭素数1~10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子および/またはRO基 (Rは前記に同じ) で置換されたものを含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である。) であり、具体例として、Rがそれぞれメチル基、エチル基およびイソブチル基であるメチルアルモキシラン、エチルアルモキシランおよびイソブチルエチルアルモキシランなどが挙げられる。

【0016】また、メタロセン化合物との組み合わせで用いられるイオン性化合物は、一般式、 $Q^+ \cdot Y^-$  で示される化合物である。ここで、 $Q^+$  は有機化合物、有機金属化合物、あるいは無機化合物の酸化性のカチオン、またはルイス塩基とプロトンからなるブレンステッド酸であり、メタロセン配位子のアニオンと反応してメタロセンのカチオンを生成することができる。また、アニオン成分である $Y^-$  としては、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機燐化合物アニオン、有機砷化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられる。

レン- $\alpha$ -オレフィン共重合体中に単独で存在していてもよく、あるいは二種以上含まれていてもよい。

【0012】前記シングルサイト触媒としては、周期律表第IV族または第V族遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウム化合物および/またはイオン性化合物の組み合わせが用いられる。周期律表第IV族または第V族遷移金属としては、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf) およびバナジウム (V) などが好ましい。そしてそのメタロセン化合物としては、ジメチルシリル (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3'), 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3'), 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド等の珪素架橋型メタロセン化合物、エチレンビスインデニルハフニウムジクロライド等のインデニル系架橋型メタロセン化合物など、少なくとも1個のシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、ヒドロカルビル珪素などによって架橋されたもの、さらにシクロペンタジエニル基が酸素、窒素および燐原子により架橋されたものを配位子とする公知のメタロセン化合物のいずれも使用できる。

【0013】また、メタロセン化合物との組み合わせで用いられる有機アルミニウム化合物としては、下記一般式 (I)

【0014】

【化1】

(I)

それらの具体例としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートアニオンとトリフェニルカルボニウムカチオンあるいはジアルキルアニリニウムカチオンとのイオン性化合物がある。

【0017】前記シングルサイト触媒によるエチレンの(共)重合方法としては、良く知られた各種の方法を採用でき、不活性ガス中での流動床式気相重合あるいは攪拌式気相重合、不活性溶媒中でのスラリー重合、モノマーを溶媒とするバルク重合などが挙げられる。

【0018】本発明において、両表面層を構成するエチレン系樹脂 (A) は、前述したように、前記 ( $a_1$ ) 成分を主成分とするものであるが、具体的に、前記 ( $a_1$ ) 成分を主体とするベース樹脂 ( $A_1$ ) 100重量部に對して、防曇剤 (d) を0.3~5重量部、好ましくは0.5~2重量部、および酸化防止剤 (e) を0.01~0.5重量部、好ましくは0.02~0.2重量部含有させたものが好ましい。ここで、前記 ( $a_1$ ) 成分を主体とするベース樹脂 ( $A_1$ ) とは、前記 ( $a_1$ ) 成分100重量部当たり、低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン

共重合体 ( $a_2$ ) を 20~50 重量部、好ましくは 30~45 重量部、低密度ポリエチレン ( $a_3$ ) を 3~20 重量部、好ましくは 5~15 重量部および必要に応じて直鎖状低密度ポリエチレン ( $a_4$ ) を 1~5 重量部、好ましくは 2~4 重量部含有させたものが好ましい。

【0019】前記 ( $a_2$ ) 成分としては、密度が 0.870~0.905 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは 0.880~0.900 g/cm<sup>3</sup>、190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトインデックス (MI<sub>2.16</sub>) が 0.1~10 g/10 分、好ましくは 0.2~6 g/10 分、ピッカ軟化点が通常 80℃ 以下、好ましくは 75℃ 以下、より好ましくは 70℃ 以下、さらに好ましくは 60℃ 以下、および結晶化度 (X 線法) が 5~40%、好ましくは 5~30% の特性を有する、エチレンと炭素数 3~12 の  $\alpha$ -オレフィンとランダム共重合体が好適に使用される。

【0020】上記エチレンと共重合される炭素数 3~12 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的に、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1 あるいはこれらの混合物が挙げられるが、特に炭素数 3~5 の  $\alpha$ -オレフィン、とりわけブテン-1 が好ましい。

【0021】前記 ( $a_2$ ) 成分として、例えば三井化学 (株) 製のタフマ A4085、タフマ A1575 等の商品名で市販されているものを例示できる。また、その製造法は、三塩化バナジル、モノトキシニ塩化バナジル、トリエトキシバナジル、バナジウムオキシシアセチルアセトネート、バナジウムトリアセチルアセトネート等のバナジウム化合物と、実験式、R'<sub>3</sub>AlX<sub>3-s</sub> (ただし、R' はアルキル基のような炭化水素基であり、X は水素、塩素または炭素数 2~4 のアルコキシ基であり、0 < m ≤ 3 である。) で示される有機アルミニウム化合物からなる触媒を用い、エチレンと上述の炭素数 3~12 の  $\alpha$ -オレフィンを溶媒の存在下に共重合させる方法が好適であるが、これに限定されるものではない。

【0022】前記 ( $a_2$ ) 成分において、密度が 0.870 g/cm<sup>3</sup> 未満のものではフィルムの機械的強度やヒートシール強度が低下し、かつ表面にべとつきが生じブロッキングを起こし易いし、0.905 g/cm<sup>3</sup> を越えたと、低温ヒートシール性の向上効果が十分に発揮されないおそれがある。また、メルトインデックス (MI<sub>2.16</sub>) が 0.1 g/10 分未満のものでは、低温ヒートシール性の改良効果が十分に発揮されないし、10 g/10 分を越えたと、フィルムブロッキング性が悪くなり、かつ機械的強度が低下する傾向がある。さらに、結晶化度が 5% 未満のものは、表面にべとつきが生じ、フィルムが附ブロッキングを起こし易くなるし、40% を越えるものでは、低温ヒートシール性の向上効果が十

分に発揮されず、望ましくない。

【0023】本発明の両表面層を構成するエチレン系樹脂 (A) において、前記 ( $a_2$ ) 成分である低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の配合量が前記 ( $a_1$ ) 成分 100 重量部当たり 20 重量部より少ないと、低温ヒートシール性が十分に付与されなかったり、透明性が低下したりするおそれがあるのを望ましくない。逆に 50 重量部より多いと、ヒートシール層としての表面層の機械的強度が低下したり、フィルムブロッキングが激しくなり、さらにはフィルム同士あるいは金属との滑り性が悪くなったなどの問題が発生するおそれがあり、望ましくない。

【0024】また、前記 ( $a_3$ ) 成分である低密度ポリエチレンとしては、特に制限はないが、(1) 密度が 0.900~0.940 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは 0.920~0.930 g/cm<sup>3</sup>、(2) 190℃、2.16 kg 荷重におけるメルトインデックス (MI<sub>2.16</sub>) が 0.5~5.0 g/10 分、好ましくは 1~10 g/10 分、より好ましくは 1~5 g/10 分、(3) 結晶化度 (X 線法) が 40~70%、および (4) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定される融点 (融解曲線における吸熱メインピーク) が 100~120℃ の特性を有する高圧法低密度ポリエチレンが好適である。この高圧法低密度ポリエチレンは、エチレン単独またはエチレンと他の共重合成分を重合圧力 1000~4000 kg/cm<sup>2</sup>、温度 230~360℃ の条件下に、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の存在下、管状反応器または槽型反応器内で、ラジカル重合することにより製造され得るが、これに限定されるものではない。

【0025】上記他の共重合成分としては、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1 等の炭素数 3~8 の  $\alpha$ -オレフィンや、ビニルアセテート、エチルアクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレートなどが挙げられる。これら他の共重合成分の含有量は、 $\alpha$ -オレフィンの場合 5~30 モル%、ビニルアセテートの場合 30 モル% 以下であることが好ましい。

【0026】前記 ( $a_3$ ) 成分として具体的に、エチレン単独重合体、エチレン-前記ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体およびエチレン-ブテン-1 共重合体などが挙げられる。これらの中でもエチレン単独重合体が好ましい。

【0027】本発明において、前記 ( $a_3$ ) 成分は、防曇剤 (d) がエチレン系樹脂 (A) 中に均一に混合分散するように、該防曇剤 (d) とのマスタバッチとして使用するものである。したがって、前記 ( $a_3$ ) 成分が

前記 (a<sub>1</sub>) 成分 100 重量部に対して 3 重量部より少ない場合、防曇性効果が十分に発揮されないおそれがある。一方、前記 (a<sub>3</sub>) 成分が前記 (a<sub>1</sub>) 成分 100 重量部に対して 20 重量部より多いと、フィルムの機械的強度、特に衝撃強度や引裂強度が低下する傾向がある。

【0028】さらに、本発明の包装用多層フィルムの両表面層に必要に応じて使用される前記 (a<sub>4</sub>) 成分は、シングルサイト触媒の存在下に、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1等、炭素数 3~12 の $\alpha$ -オレフィンの 1 種または 2 種以上とを前述した公知の方法で共重合することにより製造され得る。短鎖分岐を有する直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であって、(1) 該共重合体の炭素数 3~12 の $\alpha$ -オレフィン含有量が好ましくは 20 モル%以下、より好ましくは 0.1~1.5 モル%、さらに好ましくは 1~1.2 モル%、(2) 密度が 0.890~0.925 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは 0.910~0.920 g/cm<sup>3</sup>、(3) 190℃、2.16 k g 荷重におけるメルトインデックス (MI<sub>2.16</sub>) が 0.5~2.0 g/10 分、好ましくは 0.5~1.0 g/10 分、

(4) 190℃、10.0 k g 荷重におけるメルトインデックス (MI<sub>10.0</sub>) と前記 MI<sub>2.16</sub> との比 [(MI<sub>10.0</sub>)/(MI<sub>2.16</sub>)] が 1~2.0、(5) 分子量分布 (Mw/Mn) が 2.0~4.0、(6) ヒット軟化点が 80~105℃、(7) 示差走査型熱量計 (DSC) により測定される融点が複数個あり、かつ複数個ある融点の内、最高融点が 100~120℃の範囲であること、(8) 前記 DSC による測定により得られた融解曲線において、融点 (吸熱メインピーク) より 10℃低い温度以下の吸熱面積が全吸熱面積の 50%以下、および (9) 最高融点の結晶融解熱量 (H<sub>1</sub>) と全結晶融解熱量 (H<sub>T</sub>) との比が 0<H<sub>1</sub>/H<sub>T</sub>≤0.40 の特性を有するものが好ましい。なお、前記シングルサイト触媒としては、前述の (a<sub>1</sub>) 成分の場合と同様のものが使用され得る。

【0029】両表面層を構成するエチレン系樹脂 (A) において、前記 (a<sub>1</sub>) 成分は必須成分ではないが、エチレン系樹脂 (A) 全体の密度調整剤としての役目を持つほか、酸化防止剤 (e) がエチレン系樹脂 (A) 中に均一に混合分散するように、該酸化防止剤 (e) とのマスタバッチとして使用するものである。したがって、その配合量が前記 (a<sub>1</sub>) 成分 100 重量部当たり 1 重量部より少ないと、成形時の樹脂焼けやジェルの抑止効果が十分に発揮されないおそれがあるし、前記 (a<sub>1</sub>) 成分 100 重量部当たり 5 重量部より多いと、フィルムの発色または臭いの原因になる場合があり、いずれの場合も望ましくない。

【0030】一方、両表面層を構成する前記エチレン系樹脂 (A) に添加される防曇剤 (d) は、グリセリン縮

合重合体脂肪酸エステル、グリセリンモノ脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物である。(d) 成分の成分であるグリセリン縮重合体脂肪酸エステルは、グリセリン縮重合体の水酸基のうち、少なくとも 1 個を炭素数 8~22 の高級脂肪酸等の脂肪酸でエステル化して得られる化合物である。ここでグリセリン縮重合体は、重合度が通常 2~10、好ましくは 2~6 の縮重合体である。グリセリン縮重合体の水酸基のうち、エステル化された水酸基の数は 1 個以上であり、好ましくは 1 個以上かつ水酸基の数の 70%以上である。前記高級脂肪酸は炭素数 8~22 の脂肪酸であれば、飽和でも不飽和でもよく、通常炭素数 10~18 の脂肪酸であることが好ましい。

【0031】前記グリセリン縮重合体脂肪酸エステルとしては、例えば、ジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノパルミテート、ジグリセリンモノオレエート、トリグリセリンモノオレエートなどを挙げることができる。特にジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノオレエートが好ましい。このグリセリン縮重合体脂肪酸エステルの配合量は、前記 (a<sub>1</sub>) 成分を主体とするベース樹脂 (A<sub>1</sub>) 100 重量部に対して 0.1~3 重量部、好ましくは 0.2~2 重量部である。配合量が 0.1 重量部より少ないと、フィルムに蒸気が付着しても曇らないという防曇性効果が十分でない。配合量が 3 重量部を越えると、防曇剤の各成分間のバランスがくずれるので好ましくない。

【0032】前記 (d) 成分のもう一つの成分であるグリセリンモノ脂肪酸エステルとしては、例えば、グリセリンモノオレエート、グリセリンモノラウレート、トリグリセリンモノオレエートなどを挙げることができる。特にグリセリンモノオレエート、グリセリンモノラウレートが好ましい。グリセリンモノ脂肪酸エステルの配合量は、前記 (a<sub>1</sub>) 成分を主体とするベース樹脂 (A<sub>1</sub>) 100 重量部に対して 0.05~3 重量部、好ましくは 0.1~2 重量部である。配合量が 0.05 重量部より少ないと、フィルムへの防曇性付与効果が十分でなく、また、3 重量部を越えると得られるフィルムにべとつきや著しい滑りが生じ、作業性を低下させるおそれがある。

【0033】前記 (d) 成分のもう一つ別の成分であるポリオキシエチレンアルキルエーテルは、エチレングリコールの縮重合体の末端水酸基が炭素数 8~22 の高級アルコールでエーテル化された化合物である。ここで、エチレングリコールの縮重合体は、重合度が通常 2~10、好ましくは 2~6 の縮重合体である。高級アルコールは炭素数 8~22 のアルコールであれば、飽和でも不飽和でもよく、通常炭素数 10~18 のアルコールであることが好ましい。特にラウリルアルコールが好ましい。前記ポリオキシエチレンアルキルエーテルの配合量は、前記 (a<sub>1</sub>) 成分を主体とするベース樹脂

(A<sub>1</sub>) 100重量部に対して0.05~2重量部、好ましくは0.1~1重量部である。配合量が0.05重量部より少ないと、十分な防曇性付与効果が得られない。また、2重量部を越えると、防曇剤の各成分間のバランスがくずれるので好ましくない。

【0034】さらに、前記防曇剤(d)の配合量が前記(a<sub>1</sub>)成分を主体とするベース樹脂(A<sub>1</sub>) 100重量部に対して0.3重量部より少ないと、防曇性に劣ったものとなるおそれがある。一方、5重量部より多くなると、フィルム表面がべつとついたり、耐ブロッキング性に劣ったり、またシール強度の低いフィルムとなるおそれがある。さらには、フィルム成形時に冷却水に防曇剤が溶け込み、泡の発生や水質の悪化等、冷却水汚染の問題が生じるおそれもある。

【0035】また、本発明の多層包装用フィルムの両表面層を構成する前記エチレン系樹脂(A)には、酸化防止剤(e)を添加することが好ましい。前記酸化防止剤(e)としては、フェノール系やリン系ものを好ましく挙げることができるが、特にこれらの併用が好ましい。フェノール系酸化防止剤としては、例えば、6-tert-ブチル-3-メチルフェニル誘導体、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-tert-ブチルデニス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-tert-ブチルデニス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、アルキル化ビスフェノール、スチレン化フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-tert-ブチルデニス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-tert-ブチルデニス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ステアリル-β(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,1,3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオンと3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミック酸とのトリエステル、1,6-ヘキサジオ

ールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2'-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、トリエチレンジクロールビス(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン]、トリリス[β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニール-オキシエチル]イソシアヌレートなどが挙げられる。これらフェノール系酸化防止剤は分子量が500以上、好ましくは690以上の化合物である。

【0036】前記リン系酸化防止剤としては、例えば、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイト、トリス(ニルフェニル)ホスファイト、トリリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジ(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス-(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリス(ニルフェニル)ホスファイト亜リン酸ソーダ、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。

【0037】前記(e)成分の添加量が前記直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>1</sub>)を主体とするベース樹脂(A<sub>1</sub>) 100重量部に対して0.01重量部未満であると、前記エチレン系樹脂(A)の酸化防止効果が小さくなり、成形時に樹脂焼けが起こり、フィルムにジェルの発生が多くなる傾向がある。また、0.5重量部を越えると、得られるフィルムが発色したり、臭いの原因となるばかりでなく、酸化防止剤が経時的にフリードアウトしてフィルム外観を損ねるおそれがある。

【0038】次に、本発明の包装用多層フィルムの中層を構成するポリプロピレン系樹脂(B)について述べる。このポリプロピレン系樹脂(B)は、プロピレン-α-オレフィンランダム共重合体(b<sub>1</sub>)、または特定の非晶性ポリオレフィン20~100重量%と結晶性ポリプロピレン80~0重量%とからなる樹脂組成物(b<sub>2</sub>)と、前記低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体(a<sub>2</sub>)とを含有するものである。具体的には、前記(b<sub>1</sub>)成分または(b<sub>2</sub>)成分100重量部に対して、前記(a<sub>2</sub>)成分を5~40重量部、好ましくは10~30重量部と、前記防曇剤(d)を0.3~5重量部、好ましくは0.5~2重量部含有させたものが好ましい。前記(a<sub>2</sub>)成分は、防曇剤(d)がポリプロピレン系樹脂(B)中に均一に混合分散するように、該防曇剤(d)とのマスターバッチのベース樹脂としても使用するものである。したがって、前記(a<sub>2</sub>)成分の含有



量が前記 (b<sub>1</sub>) 成分または (b<sub>2</sub>) 成分 100 重量部に対して 5 重量部未満のものでは、フィルム柔軟性、衝撃強度、透明性、成形性および両表面層を構成するエチレン系樹脂 (A) や接着層を構成するエチレン系樹脂 (C) との層間接着力などが劣ってくるほか、引裂強度や防曇性の向上効果が十分に発揮されないおそれがあり、望ましくない。また逆に、前記 (a<sub>2</sub>) 成分の含有量が前記 (b<sub>1</sub>) 成分または (b<sub>2</sub>) 成分 100 重量部に対して 40 重量部を越え、フィルム耐熱性、延伸性が低下するおそれがあり、望ましくない。一方、前記 (d) 成分の配合量が前記 (b<sub>1</sub>) 成分または (b<sub>2</sub>) 成分 100 重量部に対して 0.3 重量部より少ないと、フィルムが防曇性に劣ったものとなるおそれがあり、5 重量部より多くなると、フィルム表面がべつべつたり、耐ブロッキング性に劣ったりするおそれがある。

【0039】本発明において、前記 (b<sub>1</sub>) 成分は結晶性のプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体である。その特性としては特に制限されるものではないが、(1) 密度が 0.880~0.910 g/cm<sup>3</sup>、(2) ASTM D1238 に準じ、230℃、2.16 kg の荷重下で測定されるメルトフローレートが 0.1~30 g/10 分、好ましくは 0.3~20 g/10 分、(3) コモノマー成分としての  $\alpha$ -オレフィン含有量が 30 重量%以下、好ましくは 1~25 重量%、さらに好ましくは 1~15 重量%、(4) ビッカ軟化点が 130℃以下、好ましくは 125℃以下、および (5) 冷キシレン可溶部量が 15 重量%以下、好ましくは 13 重量%以下、さらに好ましくは 10 重量%以下であることが好ましい。上記ビッカ軟化点が 130℃を越えると、得られるフィルムの低温ヒートシール性が悪くなるおそれがある。また、冷キシレン可溶部量は、ポリマ試験 5 g をキシレン 50 ml に溶解し、次に室温まで徐冷し、さらに 20℃のバス中に 4 時間放置後、汚濁して得られた汚液を濃縮、乾燥、乾燥して秤量することにより求められるものであるが、この値が 15 重量%を越えると、得られるフィルムが耐ブロッキング性に劣ったものとなるおそれがあるし、溶媒抽出量も多くなり好ましくない。

【0040】前記コモノマー成分としての  $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレンを除く、炭素数 2 以上、好ましくは 2~8 の  $\alpha$ -オレフィン、例えば、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1 等の単独あるいは二種以上の併用系が挙げられる。これら  $\alpha$ -オレフィンの中でもエチレンおよびブテン-1 が好ましい。

【0041】前記 (b<sub>1</sub>) 成分の製造は、特に制限されるものではなく、公知の方法で製造される。例えば、公知の  $\alpha$ -オレフィンの立体規則性重合触媒である、いわゆるチーグラ-ナック触媒、すなわち、周期律表第 IV-V III 族遷移金属化合物 (例えば、チタン、

バナジウム等のハロゲン化合物) と、周期律表第 I~II 族典型金属の有機化合物 (例えば、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等の有機アルミニウム化合物) と、好ましくは第 3 成分としての電子供与性化合物 (例えば、エステル類、チオエステル類、アミン類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸アミド類、有機珪素化合物等) とからなる触媒系など公知の触媒系を用い、水素の存在下または水素の不存在下に、溶液重合法、スラリー重合法、気相重合法等によって、プロピレンと前記のプロピレンを除く炭素数 2 以上の  $\alpha$ -オレフィンとを重合することにより製造することができる。

【0042】また、本発明において、前記 (b<sub>2</sub>) 成分の一つの構成成分である特定の非晶性ポリオレフィン、プロピレン成分および/またはブテン-1 成分の含有率が 50 重量%以上である非晶性のオレフィンポリマーであればよい。例えば、非晶性のポリプロピレンやポリブテン-1 あるいはプロピレンやブテン-1 とこれらを除く炭素数 2~8 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を用いることができる。上記プロピレンおよびブテン-1 を除く、炭素数 2~8 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、前述の如く、エチレン、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1 およびオクテン-1 などが挙げられる。これらの  $\alpha$ -オレフィンは、一種類または二種類以上を適宜組み合わせで用いることができる。非晶性ポリオレフィン中のプロピレン成分および/またはブテン-1 成分含有率が 50 重量%未満の場合、フィルム層を形成することが難しくなり、また、機械的強度や耐熱性が低下するようになるので望ましくない。

【0043】前記非晶性ポリオレフィンは、沸騰 n-ヘプタン不溶分、すなわち、沸騰 n-ヘプタンによるソックスレー抽出不溶分の量が 60 重量%以下、好ましくは 50 重量%以下のものが好ましい。沸騰 n-ヘプタン不溶分が 60 重量%より多くなると、非晶質部分の比率が少なくなり、フィルムの柔軟性や均一な延伸性が低下するようになる。なお、沸騰 n-ヘプタン不溶分の割合は、二重管式ソックスレー抽出器を用い、測定する非晶性ポリオレフィンの重量に対し、50~200 倍量の n-ヘプタンを使用して、数時間 (通常、5~24 時間) 沸騰還流させ、沸騰 n-ヘプタン抽出前後の測定試料の重量比から算出されるものである。また、前記非晶性ポリオレフィンとしては、好ましくは数平均分子量 (M<sub>n</sub>) が 1,000~200,000、さらに好ましくは 1,500~100,000 であることが好ましい。数平均分子量 (M<sub>n</sub>) が 200,000 を越えると、フィルム成形が難しくなり、1,000 未満では機械的強度が低下するようになる。

【0044】また、本発明の特定の非晶性ポリオレフィンは、実質的に非晶性と同様の挙動を示すポリオレフィ

ンであり、結晶化度が30%以下、通常、0.1~20%の低結晶性ポリオレフィンを意味し、密度は0.885g/cm<sup>3</sup>以下、通常、0.855~0.885g/cm<sup>3</sup>である。なお、ここにいる結晶化度とは、JIS

K7112の密度勾配管法で測定した密度を基に、ポリプロピレンの100%結晶の密度を0.936g/cm<sup>3</sup>、非晶の密度を0.855g/cm<sup>3</sup>として計算された値である。そして、この密度測定に使用するサンプルは、非晶性ポリオレフィンのペレットをテフロンコートした金属板の間に挟み、190℃で加熱圧縮してシート化した後、23℃で放冷して作製されるものである。

【0045】さらに、本発明の特定の非晶性ポリオレフィンは、結晶融解熱量が所定以下であることが好ましい。すなわち、非晶性ポリオレフィンがプロピレン・ブテン-1共重合体の場合には、結晶融解熱量が10Joule/g未満であることが好ましく、非晶性ポリオレフィンがプロピレン・エチレン共重合体の場合には、結晶融解熱量が20Joule/g未満であることが好ましい。なお、結晶融解熱量は、示差走査型熱量計(DSC)による重合体の完全溶融状態の比熱曲線を低温側に直接外挿して得られる直線をベースラインとして計算される値である。その測定は、DSCとして、(株)島津製作所製:DSC-50を用い、サンプル量を約10mg、測定雰囲気は窒素雰囲気とし、熱量標準としてインジウムを使用して行なうものである。また、加熱プログラムとしては、サンプルを50℃/分の昇温速度で210℃まで昇温しこの温度で5分間放置後、100℃/分の降温速度で-42℃まで冷却し-42℃で5分間放置し、さらにその後20℃/分の昇温速度で-40℃から200℃まで測定を行なえばよい。

【0046】前記非晶性ポリオレフィンの具体例としては、上述したプロピレン成分および/またはブテン-1成分含有率等所定の特性を有するプロピレン単重合体、ブテン-1単重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・ブテン-1・エチレンの3元共重合体、プロピレン・ヘキセン-1・オクテン-1の3元共重合体、プロピレン・ヘキセン-1・4-メチルペンテン-1の3元共重合体、ブテン-1・エチレン共重合体、ブテン-1・ヘキセン-1・オクテン-1の3元共重合体、ブテン-1・ヘキセン-1・4-メチルペンテン-1の3元共重合体等が挙げられる。非晶性ポリオレフィンがプロピレン・エチレン共重合体の場合、エチレン成分含有量が0.01~30重量%、好ましくは1~20重量%のものが望ましい。エチレン成分含有量が30重量%より多くなると、得られるフィルムの機械的強度が低下するようになる。本発明において、非晶性ポリオレフィンは、上記の1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0047】本発明で使用する非晶性ポリプロピレン

としては、結晶性ポリプロピレン製造時に副生するアタクチックポリプロピレンを用いてもよいし、原料から目的の生産して用いてもよい。また、本発明で用いられる、プロピレンおよび/またはブテン-1とこれらを除く炭素数2~8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体としては、所定のプロピレン成分および/またはブテン-1成分を含有するように原料から目的の生産して用いることができる。目的の生産する場合、プロピレンおよび/またはブテン-1と必要に応じて共重合成分の $\alpha$ -オレフィンとからなる原料モノマーを、公知の重合触媒、例えば、塩化マグネシウムに担持したチタン担持型触媒とトリエチルアルミニウムからなる触媒系を用いて、水素の存在下または水素の不存在下に、(共)重合させることにより製造することができる。本発明では、供給の安定性および品質の安定性の観点から、目的の生産される所定の特性を有する非晶性ポリオレフィンを使用するのが好ましい。また、本発明と同等の組成、特性を有する市販品があれば、適宜市販品を選択して使用することもできる。

【0048】一方、本発明で用いられる非晶性プロピレン・ブテン-1共重合体や非晶性プロピレン・ブテン-1・エチレン3元共重合体としては、プロピレンが主成分の共重合体とブテン-1が主成分の共重合体とがある。これら共重合体は、主成分が50重量%以上、残りの成分が50重量%未満、好ましくは1~45重量%、さらに好ましくは5~44重量%であることが望ましい。これらプロピレン・ブテン-1共重合体は、いずれも引張伸び、反発弾性率および凝集力大きいことから、本発明の非晶性ポリオレフィンとして好適に用いることができる。具体的には、例えば、米国ハンツマン(Hunts Man)社のレクスタック(REXTAC)、宇部興産(株)のウベタック(UBETAC)等の市販品を用いることができる。

【0049】本発明において、前記(b<sub>2</sub>)成分の構成成分として必要に応じて使用されるもう一方の成分である結晶性ポリプロピレンは、大部分が沸騰 $n$ -ヘプタン不溶性のアイソタクチック構造のポリプロピレンであり、押出成形用、射出成形用、ブロー成形用として市販されている結晶性ポリプロピレンが使用され得る。この結晶性ポリプロピレンは、プロピレン単重合体でもよく、また、前記(b<sub>1</sub>)成分を含む、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとからなる共重合体でもよい。通常、密度が0.890g/cm<sup>3</sup>以上のものが好ましい。

【0050】プロピレンとの共重合に用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、前述した如く、プロピレンを除く、炭素数2~8の $\alpha$ -オレフィン、例えば、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等が挙げられる。これらの中でも、特にエチレンおよびブテン-1が好ましい。

【0051】前記結晶性ポリプロピレンの具体例として

は、プロピレン単重合体、エチレン成分を30重量%以下、好ましくは1~25重量%含有するプロピレン・エチレンのランダム共重合体またはブロック共重合体、ブテン-1を20重量%以下含有するプロピレン・ブテン-1のランダム共重合体またはブロック共重合体、プロピレン・エチレン・ブテン-1の三元ランダム共重合体または三元ブロック共重合体などが挙げられる。これらの中、エチレンまたはブテン-1とプロピレンとの共重合体が特に好ましい。前記結晶性ポリプロピレンは、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0052】前記結晶性ポリプロピレンは、市販品を用いてもよいし、また、製造して用いてもよい。該結晶性ポリプロピレンの製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の結晶性ポリプロピレンの製造方法で製造することができる。例えば、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子および電子供与性化合物（例えば、エステル類、チオエステル類、アミン類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸アミド類、有機珪素化合物等の酸素、窒素、燐、イオウ、珪素などを含有する有機化合物）からなる固体触媒成分、有機アルミニウム化合物（トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムモノハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド等）、アルコキシ基含有芳香族化合物（*m*-メトキシトルエン、*o*-メトキシフェノール等のモノアルコキシ芳香族化合物、*o*-ジメトキシベンゼン、*m*-ジメトキシベンゼン等のジアルコキシ芳香族化合物、1, 3, 5-トリメトキシベンゼン等のトリアルコキシ芳香族化合物等）と、必要に応じて電子供与性化合物を加えた触媒系を用い、気相一段重合法、スラリー一段重合法、気相多段重合法、スラリー多段重合法などの方法によって、プロピレン単独またはプロピレンと前記プロピレンを除く、炭素数2~8の $\alpha$ -オレフィンとを重合することにより製造される。

【0053】また、前記の非晶性ポリオレフィンおよび必要に応じて使用される結晶性ポリプロピレンは、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸および/またはそれらのエステル、酸無水物、金属塩等の誘導体、不飽和物のアミド、アミノ化合物、グリジルメタアクリレート、ヒドロキシメタアクリレート等を用いて、二軸連続機などを用いた公知の方法により変性されたものも使用することができる。これら変性されたものでは、無水マレイン酸、無水イタコン酸により変性されたものが好適であり、無水マレイン酸により変性されたものがより好適である。

【0054】本発明において、樹脂組成物(b<sub>2</sub>)は、前述したように、上述の非晶性ポリオレフィン単独または上述の非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとからなり、非晶性ポリオレフィンの割合は、20~1

00重量%、好ましくは25~90重量%であり、結晶性ポリプロピレンの割合は、80~0重量%、好ましくは75~10重量%である。非晶性ポリオレフィンの割合が20重量%未満になると、柔軟性や均一延伸性を得ることが困難になるおそれがある。非晶性ポリオレフィンは、得られる多層フィルムの柔軟性付与や延伸の均一性に寄与し、結晶性ポリプロピレンは、得られる多層フィルムの耐熱性や引張弾性率等の機械的強度を高めることに寄与する。

【0055】また本発明において、前記非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンからなる樹脂組成物(b<sub>2</sub>)の調製方法は、特に制限されるものでなく、公知のポリプロピレン組成物の製法で慣用されている方法、例えば、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等の混練機、一軸または二軸押出機等を用い、加熱溶融混練する方法で行なうことができる。

【0056】本発明の中間層を構成するポリプロピレン系樹脂(B)は、前記プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(b<sub>1</sub>)または前記樹脂組成物(b<sub>2</sub>)、前記低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(a<sub>2</sub>)および前記防曇剤(d)を前述したような割合で含むものであるが、これら他に必要に応じて前記(b<sub>1</sub>)成分または前記(b<sub>2</sub>)成分100重量部に対して前記酸化防止剤(e)を0.01~0.5重量部、好ましくは0.02~0.2重量部含有させても構わない。この場合、該(e)成分が前記ポリプロピレン系樹脂(B)中に均一に混合分散するように、前記(a<sub>2</sub>)成分、低密度ポリエチレン(a<sub>3</sub>)もしくは直鎖状低密度ポリエチレン(c<sub>4</sub>)を該(e)成分とのマスターバッチのベース樹脂として使用することを妨げない。なお、前記(a<sub>2</sub>)成分、(a<sub>3</sub>)成分もしくは(a<sub>4</sub>)成分の使用量は、マスターバッチ中の前記(e)成分の含有量が3~10重量%、好ましくは3~8重量%となるような量であればよい。

【0057】ところで、本発明の包装用多層フィルムは、前記表面層と前記中間層との間に接着層が少なくとも1層存在する少なくとも5層からなる層構成を有する。例えば表面層(外層)/接着層/中間層/接着層/表面層(内層)の5層からなっている。

【0058】かかる接着層を構成するエチレン系樹脂(C)は、密度が0.910~0.945 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.915~0.940 g/cm<sup>3</sup>であり、190℃、2.16 kg荷重におけるメルトインデックス(MI<sub>2.16</sub>)が0.1~1.0 g/10分、好ましくは0.5~5 g/10分である直鎖状低密度ポリエチレン(c<sub>1</sub>)を主成分とするものである。

【0059】前記(c<sub>1</sub>)成分の密度が0.910 g/cm<sup>3</sup>未満の場合は、得られるフィルムの剛性が小さく、かつ膜が柔らかくなる他、耐熱性も低下するので好ましくない。一方、0.945 g/cm<sup>3</sup>を越えると、

得られるフィルムの機械的強度、特に衝撃強度が低下するばかりか、延伸性が悪くなり透明性に劣るものとなるおそれがあり好ましくない。また、前記(c<sub>1</sub>)成分のM<sub>12,16</sub>が0.1g/10分より小さいものでは、熔融粘度が高く成形性に劣るので好ましくないし、10g/10分を越えるものでは、熔融粘度が低すぎて成形性に劣る上に、得られるフィルムの機械的強度が低下するので好ましくない。

【0060】ここで前記(c<sub>1</sub>)成分は、直鎖状の主鎖に適当数の短鎖分岐を導入させたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、公知の方法、すなわち、主鎖炭素としての遷移金属化合物(チタン、バナジウム等の化合物)、助触媒としての有機金属化合物(例えば、有機アルミニウム化合物)および担体(例えば、珪素、チタン、マグネシウム等の酸化物)からなるチーグラ-触媒やクロム系触媒の存在下で、エチレンと $\alpha$ -オレフィンを中圧もしくは低圧下、または場合によっては高圧下で、重合させて得られる。重合は、スラリー重合、気相重合、高温溶解重合などの種々の方法において行われる。

【0061】前記エチレンと共重合される $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、オクタデセン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1などの炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン、あるいはこれらの混合物が挙げられるが、これらの中で炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。これら共重合体中の $\alpha$ -オレフィン含有量は、好ましくは20モル%以下、より好ましくは3~15モル%である。

【0062】本発明においては、前記(c<sub>1</sub>)成分として、前述した範囲の密度およびムルトインデックスを有する他、さらに下記特性(1)結晶化度(X線法)が40~80%、(2)示差走査型熱量計(DSC)により測定される融点の数個あり、かつ複数個ある融点の内、最高融点が120~128℃の範囲であること、および(3)最高融点の結晶融解熱量(H<sub>1</sub>)と全結晶融解熱量(H<sub>T</sub>)との比が0<H<sub>1</sub>/H<sub>T</sub>≤0.40を有するものおよび好適に使用される。具体的には、ワルトゼックス(ノボ化学(株)製)、ダウレックス(ダウケミカル社製)、NUC-ポリエチレン-LL、タフセン(日本ユニカー(株)製)等の市販品が挙げられる。

【0063】本発明において、接着層を構成するエチレン系樹脂(C)は、前述したように、前記(c<sub>1</sub>)成分を主成分とするものであるが、具体的には、前記(c<sub>1</sub>)成分を主成分とするベース樹脂(C<sub>1</sub>)100重量部に対して、防曇剤(d)を0.3~5重量部、好ましくは0.5~2重量部、および酸化防止剤(e)を

0.01~0.5重量部、好ましくは0.02~0.2重量部含有させたものが好ましい。ここで、前記(c<sub>1</sub>)成分を主成分とするベース樹脂(C<sub>1</sub>)とは、前記(c<sub>1</sub>)成分100重量部当たり、低密度ポリエチレン(a<sub>3</sub>)を3~20重量部、好ましくは5~15重量部、および必要に応じて直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>4</sub>)を1~5重量部、好ましくは2~4重量部含有させたものが好ましい。

【0064】本発明の接着層を構成するエチレン系樹脂(C)において、前記(a<sub>3</sub>)成分は、両表面層の場合と同様、防曇剤(d)がエチレン系樹脂(C)中に均一に混合分散するように、該防曇剤(d)とのマスターバッチのベース樹脂として使用するものである。したがって、前記(a<sub>3</sub>)成分が前記(c<sub>1</sub>)成分100重量部に対して3重量部より少ないと、防曇効果が十分に発揮されないおそれがある。逆に、前記(a<sub>3</sub>)成分が前記(c<sub>1</sub>)成分100重量部に対して20重量部より多いと、フィルムの機械的強度、特に衝撃強度や引裂強度が低下したり、熱収縮応力が高くなって、シュリンク包装時に、フィルムが破れたり、内部歪みの発生によりカーリやしわが発生して外観不良となったり、また緊縛力が強すぎて被包装物が変形したりする傾向が望ましくない。

【0065】また本発明において、前記(a<sub>4</sub>)成分は、両表面層の場合と同様、接着層を構成する前記エチレン系樹脂(C)全体の密度調整剤としての役目を持つほか、前記酸化防止剤(e)が前記エチレン系樹脂(C)中に均一に混合分散するように、該酸化防止剤(e)とのマスターバッチとして使用するものである。したがって、その配合量が前記(c<sub>1</sub>)成分100重量部当たり1重量部より少ないと、剛性が小さく腰の柔らかいフィルムとなったり、また成形時の樹脂焼けやジェリ発生を抑止効果が十分に発揮されないおそれがある。一方、前記(c<sub>1</sub>)成分100重量部当たり5重量部より多いと、フィルムの機械的強度(特に衝撃強度)、低収縮性、透明性等が低下する傾向がある。

【0066】さらに本発明の接着層を構成するエチレン系樹脂(C)において、前記防曇剤(d)の配合量が前記(c<sub>1</sub>)成分を主成分とするベース樹脂(C<sub>1</sub>)100重量部に対して0.3重量部より少ないと、防曇性に劣ったものとなるおそれがあり、5重量部より多くなると、フィルム表面がべついたり、耐ブロッキング性に劣ったり、フィルム同士あるいは金属との滑りやすくなったりするようになるおそれがある。また、フィルム成形時に冷却水に防曇剤が溶け込み、泡の発生や水質の悪化等、冷却水汚染の問題が生じるおそれもある。また、前記酸化防止剤(e)の添加量が前記直鎖状低密度ポリエチレン(c<sub>1</sub>)を主成分とするベース樹脂(C<sub>1</sub>)100重量部に対して0.01重量部未済であると、前記エチレン系樹脂(C)の酸化防止効果が小さくなり、

成形時に樹脂焼けが起こり、フィルムにジェルの発生が多くなる傾向があるし、0.5重量部を超えると、得られるフィルムが発色したり、臭いの原因となるばかりでなく、前記酸化防止剤(e)が経時的にブリードアウトしてフィルム外観を損ねるおそれがある。

【0067】本発明では、フィルムの滑り性を改良する目的で、前記表面層に使用する前記エチレン系樹脂(A)の少なくとも一方、特に被包装物と直接接しない外層に使用する前記エチレン系樹脂(A)にブロッッキング防止剤を含有させてもよい。ブロッッキング防止剤としては、通常用いられるブロッッキング防止剤を使用することができ、特に制限されない。具体的には、平均粒子径10 $\mu$ m以下、特に5 $\mu$ m以下の天然シリカ、合成シリカ等のシリカ、合成シリコーン、平均粒子径20 $\mu$ m以下、特に5 $\mu$ m以下の天然ゼオライト、合成ゼオライト等のゼオライトやタルクの他、珪藻土類、カオリン、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の無機物粉末、高級脂肪酸ポリビニルエステル、 $n$ -オクタデシルウレア、ジカルボン酸エステルアミド、N、N'-ジオレイルオキサアミド、金属石鹸の他、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート等の有機重合体等の有機物粉末が挙げられる。これらの中でもシリカ、合成シリコーン、ゼオライトおよびタルクが好ましく、合成シリカ、合成シリコーンおよび合成ゼオライトが特に好ましい。

【0068】前記ブロッッキング防止剤の配合量は、前記直鎖状低密度ポリエチレン( $a_1$ )を主体とするベース樹脂(A<sub>1</sub>)100重量部に対して0.01~0.5重量部であればよい。配合量が0.01重量部未満では、フィルムの滑り性改善効果が十分に発揮されないことがある。また、0.5重量部より多いと、得られるフィルムが光沢、透明性などの光学的特性に劣るようになることがある。前記ブロッッキング防止剤を前記範囲内に添加することによって、表面層(外層)に使用する前記エチレン系樹脂(A)の静摩擦係数が0.4以下となり、本発明の包装用多層フィルムの滑り性が改善される。

【0069】さらに、本発明の両表面層を構成するエチレン系樹脂(A)、中間層を構成するポリプロピレン系樹脂(B)および/または接着層を構成するエチレン系樹脂(C)には、通常使用する程度の耐熱安定剤、消剤(高級脂肪酸アミド系、高級脂肪酸エステル系、ワックス系等)、帯電防止剤(多価アルコールの脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の陰イオン界面活性剤、脂肪酸アミン塩、第4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、イミダゾリン型、ペタリン型等の両性界面活性剤等)、核剤(芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪酸ジカルボン酸、安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、無水珪酸、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム等)、充填剤(アルミナ、クレイ、マイカ、酸化チタン等)、カップリング剤(シラン

系、チタネート系、クロム系、アルミニウム系等)、粘着性付与剤(ヒマシ油誘導体、ポリブテンの低分子結晶物質、ソルビタン高級脂肪酸エステル等)、分散剤(ビスアミド系分散剤、ワックス系分散剤、有機金属塩系分散剤等)、離型剤、無滴剤、汚染防止材、抗菌剤、着色剤(顔料、染料等)などの公知の添加剤を含有させてもよい。さらに、また、ポリエチレンワックスや、石油樹脂、テルペン樹脂、クロロレーンインデン樹脂、ロジン系樹脂およびこれらの水素添加誘導体などのその他の樹脂、あるいはスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体やこの水添物のスチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体やこの水添物のスチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体、エチレンプロピレンゴム、アイオノマーなどの熱可塑性エラストマーなどを含有させてもよい。これら添加剤の添加量は、得られるフィルムが有する特性を損なわない範囲であり、通常0.0005~5重量%程度である。

【0070】本発明において、前記エチレン系樹脂(A)、ポリプロピレン系樹脂(B)およびエチレン系樹脂(C)は、これら組成物を構成する前記の各成分(例えば前記エチレン系樹脂(A)であれば、前記直鎖状低密度ポリエチレン( $a_1$ )、低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体( $a_2$ )、低密度ポリエチレン( $a_3$ )、防曇剤(d)および酸化防止剤(e)の他、必要に応じて直鎖状低密度ポリエチレン( $a_4$ ))を前述した配合割合で機械的に混合することによって製造することができる。機械的に混合する方法として、例えば、一般に使用されているラングラーやヘンシェルミキサーのような混合機を使用してドライブレンドする方法、あるいはバンバリーミキサー、ユンガー、ロールミルおよびスクリープ式押出機(一軸押出機、二軸押出機等)のような溶融混練機を用いて溶融混練する方法などが挙げられるが、混合に際して各成分が分散不良を起こさないように十分注意を払う必要がある。なお、機械的混合を行う場合の順序は特に限定されない。

【0071】また、上記機械的混合に際して、あらかじめ一部の成分をドライブレンドし、続いて、得られる混合物と残りの成分を溶融混練することによって一層均一な組成物を得ることができる。したがって、前記防曇剤(d)や酸化防止剤(e)などは、前記低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体( $a_2$ )、前記低密度ポリエチレン( $a_3$ )または前記直鎖状低密度ポリエチレン( $a_4$ )とあらかじめドライブレンドしてマスターバッチを作製し、これらマスターバッチと残りの成分とを溶融混練することが、これら前記防曇剤(d)や酸化防止剤(e)などの均一な分散混合を短時間で行う観点から好ましい。前記マスターバッチの組成としては、防曇剤(d)の場合、該(d)成分と前記( $a_2$ )成分または前記( $a_3$ )成分との合計量中に占める(d)成分の組

成割合が0.1～2重量%、好ましくは0.5～1.5重量%の範囲が好ましい。また、酸化防止剤(e)の場合、該酸化防止剤(e)と前記(a<sub>4</sub>)成分との合計量中に占める酸化防止剤(e)の組成割合が3～10重量%、好ましくは5～8重量%の範囲であることが好ましい。マスターバッチ中に占める前記(d)成分および(e)成分の比率が上述の範囲を逸脱すると、これら(d)成分および(e)成分の分散不良により、防曇性向上効果、またはフィルム成形時の樹脂焼けやジェルの発生抑制効果が十分に発揮されないおそれがある。

【0072】次に、本発明の包装用多層フィルムは、上述のようにして製造されたエチレン系樹脂(A)とポリプロピレン系樹脂(B)とエチレン系樹脂(C)とを特定の共押出成形によって、少なくとも3層5層の層構成、例えばエチレン系樹脂(A)/エチレン系樹脂(C)/ポリプロピレン系樹脂(B)/エチレン系樹脂(C)/エチレン系樹脂(A)の積層体からなる原反フィルムを成形し、次いで該フィルムをその縦、横両方向に二軸延伸することにより、成形される。延伸の順序に特に制限はなく、縦と横、いずれが先でも構わないし、縦、横同時延伸でもよい。中でも縦、横同時延伸が好ましく、特にチューブラー同時二軸延伸が好ましい。

【0073】該共押出成形としては、Tダイ成形法または水冷式インフレーション成形法が適用される。すなわち、前述のエチレン系樹脂(A)、ポリプロピレン系樹脂(B)およびエチレン系樹脂(C)を数台の押出機によりそれぞれ加熱溶融し、多層膜パイプから、例えば190～210℃の押出温度でもって押出し、直ちに冷却水等の液状冷媒により急冷固化させてチューブ状原反とするなど、溶融押出された樹脂を前記成形法により急冷することにより、通常よく用いられる空冷式インフレーション成形法と比較して、より透明性と延伸性に優れたフィルムが得られる。原反成形時、急冷を行うことで結

$$\text{バブル内圧 (mmHg)} = 2.9 \times \text{ゲージ荷重 (kg/G)} + 2.0 \quad (I)$$

【0077】縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比が0.9未満ではフィルムのカット性が悪くなるおそれがあるし、1.5を越えると、フィルム性能のバランスが悪くなるおそれがある。また、バブル内圧が1.5 kg/G未満であると、延伸張力が低下して延伸の効果が減少し、フィルムの強度や低温収縮性が劣るようになる傾向があり、一方バブル内圧が7 kg/Gを越えると、延伸張力が過大となってフィルムの破断、すなわちバブルのパンクの頻度が多くなるおそれがあるし、破断に至らないまでもフィルムに延伸ムラが生じるおそれがある。

【0078】前記チューブラー同時二軸延伸処理における延伸温度としては、常温(20℃)から前記ポリプロピレン系樹脂(B)の融点(T<sub>1</sub>)以下の温度まで可能であるが、得られたフィルムの低温収縮性および低温ヒートシール性を良くするには、均一な延伸が行える範囲で、できるだけ高温であることが好ましい。したがっ

た、品化度を低く抑えることができ、それが透明性、延伸性を向上させる。本発明においては、空冷式インフレーション成形法も使用可能であるが、冷却効果が小さいため、延伸時の破断が発生することがあることの充分な注意が必要である。特に、横方向の延伸時に破れ易いので細心の注意が必要である。水冷式インフレーション成形法の場合は、50℃以下、好ましくは30℃以下の温度の冷却水に接触させて冷却すれば良い。

【0074】前記共押出成形により得られた未延伸多層フィルムは、次いでフィルムの縦、横両方向にそれぞれ延伸倍率2～5倍、好ましくは2.5～4.5倍に二軸延伸する。該延伸倍率が2倍未満では、フィルムの強度が不足したり、カット性が不十分となったりする傾向があり、また5倍より大きいと、延伸性が低下し、破断もしくはフィルムに延伸ムラが生じるおそれがあるので、いずれの場合も望ましくない。

【0075】本発明の好ましい態様であるチューブラー同時二軸延伸の場合は、前記未延伸多層フィルムをそのまま加熱し、例えば、延伸ロールの周速度を変化させることによりフィルムの引取方向、すなわち縦方向に延伸させ、これと同時にフィルムの内部に空気を吹き込んでチューブ状のフィルムの径を変化させることにより、横方向に延伸させる。この際、縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比を0.9～1.5、好ましくは1.1～1.3の範囲とすることが好ましい。また、バブル内圧については、バブルの径に依存するので一機に言うことはできないが、ゲージ荷重で表わして好ましくは1.5～7 kg/G、より好ましくは2～5 kg/Gの範囲とすることが望ましい。なお、バブル内圧(mmHg)と上記ゲージ荷重(kg/G)との間には次式(I)の関係が存在する。

【0076】

【数1】

て、前記延伸温度は、通常20℃以上、かつT<sub>1</sub>より約10℃低い温度以下、望ましくは100℃以上、かつT<sub>1</sub>より約20℃低い温度以下の温度範囲が好適であり、具体的には100～130℃、好ましくは100～120℃であることが好ましい。なお、ここで言う延伸温度とは、延伸時、フィルムの収縮応力が最大となるなどの温度である。また、フィルムの経時的な収縮を防止する効果を上げるために、延伸後に熱固定を行うのが好ましい。熱固定温度は特別な制約はないがシワを生じない温度とすることが好ましく、通常40～100℃、好ましくは40～70℃、より好ましくは40～60℃の範囲で行うのが好適である。

【0079】本発明の好ましい態様では、上述したように、前記チューブラー同時二軸延伸処理に際し、バブル内圧をできるだけ高め、かつ高めの温度で延伸することにより、優れた低温収縮性と低温ヒートシール性を

有するフィルムが得られる。したがって、前記延伸温度および熱固定温度が上述の適正温度より高い場合は、チューブの径の安定性が悪くなるばかりか、低温収縮性が低下するおそれがあるし、前記延伸温度が上述の適正温度より低い場合は、中間層に使用されるポリプロピレン系樹脂(B)の主成分である、前記結晶性ポリブレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体( $b_1$ )、あるいは前記非晶性ポリオレフィン単独または非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとからなる樹脂組成物( $b_2$ )が予熱不足のために延伸困難となり、フィルムの破断が起こり易くなるので、いずれの場合も望ましくない。

【0080】なお、本発明では、前記未延伸多層フィルムの延伸処理に際して、前記チューブ方式の同時二軸延伸法の他に、テンター方式の同時二軸延伸法や逐次二軸延伸法も適用できる。この場合、延伸温度や熱固定温度は上記に準じて選定すればよい。

【0081】本発明の包装用多層フィルムの全体厚みについては、特に限定されるものではなく、被包装物の種類、形態等により適宜選択されればよいが、一般的には5~50 $\mu$ m程度、好ましくは5~30 $\mu$ m程度、さらに好ましくは8~25 $\mu$ m程度であることが好ましい。包装用多層フィルムの全体厚みが50 $\mu$ mより大きいと、フィルム切断時の引裂強度が大きくなりすぎ包装用フィルムの用途には不適となるおそれがある。また全体厚みが5 $\mu$ mより小さいと、フィルムの腰の強さがなくなりシワになり易く包装用フィルムに適さないようになるおそれがある。

【0082】また、両表面層、接着層および中間層の厚み割合についても特に限定されるものではなく、本発明の包装用多層フィルムの特性を損なわない範囲で適宜決定されればよい。すなわち、両表面層の厚みは0.1~10 $\mu$ m程度が好ましく、接着層の厚みは0.5~15 $\mu$ m程度が好ましい。また、良好なフィルム成形安定性を得る目的から、ポリプロピレン系樹脂(B)からなる中間層の厚みは1~20 $\mu$ m程度が好ましい。例えば、5層フィルムの場合、各層の厚み割合が外層/接着層/中間層/接着層/内層=(1/1.5/0.7/1.5/1)~(1/2.3/2/1)となるように、前記の厚み範囲内で決定すればよい。

【0083】以上のようにして得られる本発明の包装用多層フィルムは、(1)両表面層のエチレン系樹脂(A)の主成分として、シングルサイト触媒を用いて製造された前記直鎖状低密度ポリエチレン( $a_1$ )を使用し、中間層の主成分として、結晶性ポリブレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体( $b_1$ )単独、あるいは、非晶性ポリオレフィン単独もしくは非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとからなる前記樹脂組成物( $b_2$ )を使用することにより、フィルム全体の結晶化度を下げ、フィルムの積層界面の剝離強度を強め、低温高

シール強度を付与していること、(2)接着層のエチレン系樹脂(C)の主成分である前記直鎖状低密度ポリエチレン( $c_1$ )の密度(0.910~0.945g/cm<sup>3</sup>)を両表面層のエチレン系樹脂(A)の主成分である前記直鎖状低密度ポリエチレン( $a_1$ )の密度(0.880~0.910g/cm<sup>3</sup>)より僅かに高くして、耐電子レンジ特性、すなわち、耐熱性を付与していること、および(3)フィルム成形時の二軸延伸操作、特にチューブ方式同時二軸延伸操作において、バブル内圧をできるだけ高めに(1.5~7kG)、かつ延伸温度を高めに(100~130℃)ことにより、低温収縮性と低温ヒートシール性を付与していることなどの特性を有するものである。

【0084】したがって、本発明の包装用多層フィルムは、以下に述べるような特性を有するものである。すなわち、ヘイズ値が1.5%以下、好ましくは1%以下であり、グロス値が130%以下、好ましくは140%以上であるのが好ましい。フィルムのヘイズ値が1.5%を越えると、透明性が低下し被包装物のディスプレイ効果が少ない。また、フィルムのグロス値が130%未満である場合、光沢性が失われてフィルム表面が白っぽくなり、被包装物の高級感がなくなる。また、温度100℃における縦方向および横方向の熱収縮率が共に25%以上であり、30%以上であるのが好ましい。25%未満の場合は、シュリンク包装時、被包装物に対して熱収縮後のフィルムの密着性が悪く、シワ発生の原因ともなる。また、縦方向および横方向の引裂強度が共に2kg/cm以上であり、好ましくは3kg/cm以上である。引裂強度が該下限界を下回ると、包装機での包装作業に際して、フィルムの装着時フィルムが引裂れ易く好ましくない。

【0085】さらにまた、表面層同士をシール圧力1kg/cm<sup>2</sup>・G、シール温度90℃およびシール時間1秒でヒートシールして得られる幅15mmのフィルムを引張速度100mm/分で180度の方向に剝離したとき、剝離抵抗抗力が100g/15mm以上、好ましくは120g/15mm以上であるのが好ましい。該剝離抵抗抗力が100g/15mmより小さい場合、トレーバック包装品の底面シールが弱くなり、高速充填包装適性に劣り、包装品の生産速度が上がらなくなる。また、ヒートシール時に収縮(カーリング)やシワ発生が生じたりする。

【0086】本発明の包装用多層フィルムは、生肉類、加工肉類、魚類、弁当類、惣菜類、冷蔵・冷凍食品類等の食品トレーバック包装、その他種々の包装用途に用いられるものであり、特に折り込み型ビロー包装に好適に使用される。

【0087】

【実施例】以下、本発明の具体的な態様について実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、その要旨を越

えない限りこれら実施例によって何ら限定を受けるものではない。なお、以下の実施例において、得られたフィルムの物性値の測定は下記の方法で行った。

【0088】(1) 透明性(ヘイズ)

ASTM D1003に準じた方法で測定した。

【0089】(2) 光沢性(グロス)

ASTM D523に準じた方法で内層表面および外層表面のそれぞれについて測定した。

【0090】(3) 熱収縮率

JIS Z1703に従って、温度100℃における熱収縮率をフィルムの縦方向および横方向についてそれぞれ測定した。

【0091】(4) 引裂強度

JIS K6772に準じた方法で、フィルムの縦方向および横方向についてそれぞれ測定した。

【0092】(5) 引張強度、伸びおよび弾性率

(株)島津製作所製の万能試験機ABS100Bを用い、JIS1号試験片を使用してフィルムの縦方向および横方向についてそれぞれ測定した。引張強度および伸びについては引張速度100mm/分で、また弾性率については引張速度5mm/分で行った。

【0093】(6) 低温ヒートシール性

幅15mmの短冊形試験片を切り取り、その表面層同士を、ヒートシーラーを用いてシール圧力1kg/cm<sup>2</sup>G、シール温度90℃およびシール時間1秒の条件でヒートシールした後、該試験片を引張速度100mm/分で180度の方向に剥離したときの剥離抵抗(力/g/15mm)を測定した。

【0094】(7) 滑り性

ASTM D1894に準じて、フィルムを40℃エアーオープン中で24時間エージングした後、フィルム表面層(外層)の静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。

【0095】実施例1

【中間層に使用する樹脂組成物(b<sub>2</sub>)の調製】表2に示す原料樹脂としての、中間層に使用する樹脂組成物(b<sub>2</sub>)として、非晶性ポリオレフィン(宇部興産

(株)製 プロピレン・ブテン-1共重合体、商品名:ウベタック UT2780、プロピレン含有率:65重量%、ブテン-1含有率:35重量%、密度:0.86g/cm<sup>3</sup>、沸騰n-ヘプタン不溶分:5重量%、結晶化度:6%)と、結晶性ポリプロピレン(株)グランドポリマー製、商品名:F226D、密度:0.91g/cm<sup>3</sup>)とを30/70の重量比で混合し、この混合物100重量部に対し、オレイン酸アミド0.05重量部を添加して温度200℃で30分間溶融混練した後、ペレット化して調製した樹脂組成物を用いた。

【0096】【チューブ状積層未延伸フィルムの製造】

次に、4台の50mmφ押出機を用いてそれぞれ表1および表2に示す原料樹脂を溶融混練して得たエチレン系樹脂(A)、ポリプロピレン系樹脂(B)およびエチレン系樹脂(C)をこれらの押出機に連結された直径141mmφの5層共押出し用環状ダイより下向きに押出温度200℃で溶融押出した。続いて、押出された溶融チューブ状フィルムを環状ダイ直下に取り付けられた、内部に20℃の冷却水を循環している円筒状マンドレルの外表面を撓動させながら、外側は水槽を運すことにより水冷して室温に冷却後引き取り、外層[エチレン系樹脂(A)]/接着層[エチレン系樹脂(C)]/中間層[ポリプロピレン系樹脂(B)]/接着層[エチレン系樹脂(C)]/内層[エチレン系樹脂(A)]の5層からなるチューブ状積層未延伸フィルムを得た。このチューブ状積層未延伸フィルムの全体厚みは約210μmであり、各層の厚み比は、一方の表面層から約1:1.75:2.5:1.75:1であった。なお、用いた各原料の組成を表1および表2に示す。また、外層、内層、中間層および接着層の原料樹脂として使用したマスターバッチ(MB<sub>1</sub>)は、あらかじめヘンシェルミキサーを用い、フェノール系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤と、直鎖状低密度ポリエチレン(a<sub>4</sub>)とを表1および表2に示す組成割合でドライブレンドすることによって作製したものをを用いた。

【0097】

【表1】



押出機	層	原 料 樹 脂
第一押出機 (50mmφ)	外 層	エチレン系樹脂 (A)
		直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>1</sub> ) 100重量部
		低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (a <sub>2</sub> ) 40重量部
		低密度ポリエチレン (a <sub>3</sub> ) 10重量部
		防曇剤 (d)
		グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 7重量部
		グリセリンモノ脂肪酸エステル 2重量部
		ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部
		マスターバッチ (MB <sub>1</sub> ) 4重量部
		[直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>1</sub> ) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]
第二押出機 (50mmφ)	接着層 (第2、第4層)	エチレン系樹脂 (C)
		直鎖状低密度ポリエチレン (c <sub>1</sub> ) 100重量部
		低密度ポリエチレン (a <sub>3</sub> ) 10重量部
		防曇剤 (d)
		グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 7重量部
		グリセリンモノ脂肪酸エステル 2重量部
		ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部
		マスターバッチ (MB <sub>1</sub> ) 3重量部
		[直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>1</sub> ) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]

【0098】

【表2】

押出機	層	原 料 樹 脂
第三押出機 (50mmφ)	中間層	ポリプロピレン系樹脂 (B)
		炭素組成物 (b <sub>2</sub> ) 100重量部
		低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (a <sub>2</sub> ) 25重量部
		防曇剤 (d)
		グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 7重量部
		グリセリンモノ脂肪酸エステル 2重量部
		ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部
		マスターバッチ (MB <sub>1</sub> ) 4重量部
		[直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>1</sub> ) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]
第四押出機 (50mmφ)	内 層	エチレン系樹脂 (A)
		直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>1</sub> ) 100重量部
		低結晶性エチレン-α-オレフィン共重合体 (a <sub>2</sub> ) 40重量部
		低密度ポリエチレン (a <sub>3</sub> ) 10重量部
		防曇剤 (d)
		グリセリン縮合重合体脂肪酸エステル 7重量部
		グリセリンモノ脂肪酸エステル 2重量部
		ポリオキシエチレンアルキルエーテル 0.1重量部
		マスターバッチ (MB <sub>1</sub> ) 4重量部
		[直鎖状低密度ポリエチレン (a <sub>1</sub> ) 1重量部、フェノール系酸化防止剤 0.05重量部、リン系酸化防止剤 0.02重量部]

【0099】前記表1および表2に示す原料としては、下記のものを使用した。

(1) 直鎖状低密度ポリエチレン ( $a_1$ ): 宇部興産(株)製 線状低密度ポリエチレン、UBEポリエチS PE0540F (商品名)、 $MI_{2.16}$ : 4.0 g/10分、密度: 0.903 g/cm<sup>3</sup>

(2) 低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 ( $a_2$ ): 三井化学(株)製プロピレン-ブテン-1共重合体、タフマーA4085 (商品名)、 $MI_{2.16}$ : 4.0 g/10分、密度: 0.890 g/cm<sup>3</sup>、ピカット軟化点: 55℃

(3) 低密度ポリエチレン ( $a_3$ ): 宇部興産(株)製 高圧法低密度ポリエチレン、UBEポリエチF222N (商品名)、 $MI_{2.16}$ : 2.0 g/10分、密度: 0.922 g/cm<sup>3</sup>

(4) 直鎖状低密度ポリエチレン ( $a_4$ ): 宇部興産(株)製 線状低密度ポリエチレン、UBEポリエチS PE1540F (商品名)、 $MI_{2.16}$ : 4.0 g/10分、密度: 0.915 g/cm<sup>3</sup>

(5) 直鎖状低密度ポリエチレン ( $c_1$ ): 三井化学(株)製 線状低密度ポリエチレン、ウルトゼックス2023L (商品名)、 $MI_{2.16}$ : 2.3 g/10分、密度: 0.920 g/cm<sup>3</sup>

(6) グリセリン重合体脂肪酸エステル: ジグリセリンラウレート (丸菱油化工業(株)製)

(7) グリセリンモノ脂肪酸エステル: グリセリンモノオレート (丸菱油化工業(株)製)

(8) ポリオキシエチレンアルキルエーテル: ポリオキシエチレンラウリルエーテル (丸菱油化工業(株)製)

(9) フェノール系酸化防止剤: イルガノックス1076 (商品名) (チバガイギー社製)

(10) リン系酸化防止剤: PEPQ (商品名) (クラリアントジャパン社製)

【0100】続いて、前記未延伸フィルムをチューブラー二軸延伸装置に導き、該装置の入口近辺に設けられた環状赤外線ヒーターで外側から加熱して延伸温度を107℃とする一方、チューブ状フィルム内部に加圧空気を送り込んでバブル内圧(ゲージ荷重)を4.3 kg Gに調整するとともに、低速度ニップロールの周速比の調整によって縦方向に4.7倍、横方向に3.8倍の延伸倍率で膨張延伸を行なった。したがって、縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比は1.24であった。このようにして得られたチューブ状延伸フィルムを折り畳んで前記延伸装置から引き出し、さらに熱固定装置に導き、50℃の熱風を噴射して15秒間熱固定を行なった。このフィルムの厚みは13.0  $\mu$ mであった。さらに、このフィルムの透水性(ヘイズ)、光沢性(グロス)、熱収縮率、引裂強度、引張強度、伸び、弾性率、低温ヒートシール性および滑り性を前述の方法で評価した。結果は、表3および表4に示す通りであった。

## 【0101】実施例2

中間層を構成するポリプロピレン系樹脂(B)の成分として使用する樹脂組成物( $b_2$ )100重量部に代えて、下記(1)に示す結晶性プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体( $b_1$ )100重量部を用いたこと、接着層(第2層および第4層)を構成するエチレン系樹脂(C)の成分として使用する直鎖状低密度ポリエチレン( $c_1$ )100重量部に代えて、下記(2)に示す直鎖状低密度ポリエチレン( $c_2$ )100重量部を用いたこと、チューブ状積層未延伸フィルムにおける各層の厚み比を、一方の表面層から、約1:1.75:2.5:1.75:1に変えて約1:1.75:0.75:1.75:1としたこと、また、延伸処理に際して、縦方向の延伸倍率を4.7倍から4.3倍に変えたこと、横方向の延伸倍率を3.8倍から4.0倍に変えたこと、したがって縦方向延伸倍率/横方向延伸倍率の比が1.24から1.08に変わったこと、延伸温度を107℃に変えて113℃としたこと、およびバブル内圧(ゲージ荷重)を4.3 kg Gに変えて2.2 kg Gに調整したこと以外は、実施例1と全く同様にしてフィルムを成形した。そのフィルムの性能などの評価結果を表3および表4に示す。

(1) 結晶性プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体( $b_1$ ): (株)グランドポリマー製 プロピレン-エチレンランダム共重合体、PP F232DC (商品名)、密度: 0.905 g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート(230℃、2.16 kg G荷重): 2.7 g/10分、エチレン含有量: 4.0重量%、ピカット軟化点: 123℃、冷キシン可溶部量(20℃): 9.4重量%

(2) 直鎖状低密度ポリエチレン( $c_2$ ): ダウケミカル(株)製 線状低密度ポリエチレン、ダウレックス2047AC (商品名)、 $MI_{2.16}$ : 2.3 g/10分、密度: 0.917 g/cm<sup>3</sup>

## 【0102】比較例1

接着層(第2層および第4層)を構成する樹脂組成物をエチレン系樹脂(C)に代えてエチレン系樹脂(A)としたこと、また、延伸処理に際して、延伸温度を107℃に変えて96℃としたこと、およびバブル内圧(ゲージ荷重)を4.3 kg Gに変えて2.5 kg Gに調整したこと以外は、実施例1と全く同様にしてフィルムを成形した。そのフィルムの性能などの評価結果を表3および表4に示す。

【0103】表4から明らかなように、表面層同士をシール圧力1 kg/cm<sup>2</sup> G、シール温度90℃およびシール時間1秒でヒートシールして得られた幅15 mmのフィルムを引張速度100 mm/秒で180度の方向に剥離したときの剥離抵抗力は0 g/15 mmであり、得られたフィルムは全く低温ヒートシール性のないフィルムであることが分かった。これは、表面層(内、外層)

および接着層(第2、第4層)に、低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を多量に含むエチレン系樹脂(A)を用いたため、フィルム全体の結晶化度が下がり過ぎ、フィルムが柔らかくなり過ぎた結果として、延伸

温度を100~130℃の適正範囲に保持できなかったことによるものと考えられる。

【0104】

【表3】

実 施 例 号	フィルム厚み ( $\mu\text{m}$ )	延伸倍率 (縦 $\times$ 横) (%)	ヘイズ (%)	測 定 項 目							
				グロス (%)		乗取結率(100℃) (%)		引張強度 (kg/cm)		引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
				内層	外層	縦	横	縦	横	縦	横
実施例1	13	4.7 $\times$ 3.8	0.7	147	148	33	34	4.0	4.1	990	800
実施例2	13	4.3 $\times$ 4.0	0.8	140	147	30	38	4.3	3.1	930	820
比較例1	13	4.7 $\times$ 3.8	0.4	146	152	56	52	3.1	3.5	950	1100

【0105】

【表4】

実 施 例 号	測 定 項 目							
	伸 び (%)		引張強度率 (kg/cm <sup>2</sup> )		低温ヒートシール性			
	縦	横	縦	横	割離抵抗力 (g/15mm)		粘着剥離係数	
実施例1	110	170	2240	1750	181		0.37	
実施例2	120	160	1990	1950	211		0.38	
比較例1	130	190	1030	890	0		0.42	

【0106】

【発明の効果】本発明の包装用多層フィルムは、シングルサイト触媒を用いて製造された直鎖状低密度ポリエチレンを主成分とするエチレン系樹脂からなる両表面層と、結晶性プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体単独、あるいは非晶性ポリオレフィン単独もしくは非晶性ポリオレフィンと結晶性ポリプロピレンとからなる樹脂組成物、および低結晶性エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を含有するポリプロピレン系樹脂からなる中間層の間に、前記両表面層を構成するエチレン系樹脂の主成分である直鎖状低密度ポリエチレンより高密度の直鎖状低密度ポリエチレンを主体とした別のエチレン系樹脂からなる接着層を少なくとも1層存在させた層構成とし、望ましくは延伸処理に際して、100~130℃の

温度で延伸することにより、低温収縮性に優れ、高透明、高光沢であり、かつ引張強度が良好で低温高シール強度であり、さらに耐熱性にも優れ、ヒートシール時や電子レンジ等による加熱時にフィルムの溶け落ちが発生するようなこともない優れたフィルムである。したがって、生肉類、加工肉類、魚類、弁当類、惣菜類、冷蔵・冷凍食品類等の食品のトレーパック包装用としての折り込み型ビロー包装の用途に好適に使用され得る。さらにまた、本発明の食品包装用多層フィルムは、フィルムの全体がポリオレフィン系樹脂で構成されているため、焼却時における有毒ガスの発生もなく、毒性の高い焼焼残渣を生成することなく環境問題等からも安全性に優れている。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C08L 23/12  
23/14

識別記号

F I

C08L 23/12  
23/14

テコード(参考)

F ターム(参考) 3E086 AD01 AD08 BA15 BB22 BB31  
BB41 BB51 BB67 BB85 CA01  
4F100 AK06 AK07C AK62A AK62B  
AK63A AK63B AK63G AK66C  
AK67C AL03C AL05A AL05B  
AL05C BA03 BA06 BA10A  
BA10B CA06A CA06B CA06G  
CA06H CA10A CA10B CA10C  
CA10G CA10H CA19 EH20  
EJ38 EJ50 GB15 JA03 JA11C  
JA12C JK06 JN01 JN21  
YY00A YY00B  
4J002 BB031 BB033 BB052 BB121  
BB141 BB152 CH024 EH046  
EH056 EJ027 EJ037 EJ047  
EW068 FD077 FD078 FD204  
FD206 GF00 GG02